

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11176571 A**

(43) Date of publication of application: **02.07.99**

(51) Int. Cl.

**H05B 33/04**  
**H05B 33/10**

(21) Application number: **09362856**

(22) Date of filing: **12.12.97**

(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor:  
**YASUKAWA KOJI**  
**ENDO HIROYUKI**  
**ONIZUKA OSAMU**  
**EBISAWA AKIRA**

(54) **MANUFACTURE OF ORGANIC EL ELEMENT**

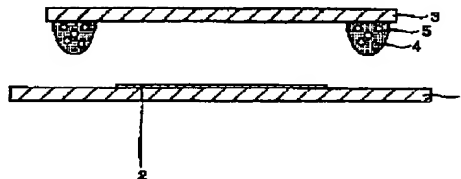
pressure of 710 to 250 mmHg.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve sealing failures, minimize influence of an outside air or water or the like, lessen deterioration during an elapse of time, and ensure long service life by disposing a sealing plate via a sealing bond on a substrate having an organic EL structure laminated, and pressurizing and bonding the sealing plate to the substrate in an atmosphere under a specific pressure.

**SOLUTION:** An organic EL structure 2 is laminated on a substrate 1, and a sealing bond 5 is applied onto a sealing plate 3 in an atmosphere or in a sealing gas atmosphere such as Ar, He, N<sub>2</sub> or the like. For example, the sealing bond 5 in which a granular spacer 4 is mixed is applied onto a connection portion of the sealing plate 2. When a region in which the bond of the sealing plate 3 is generally applied, that is, a connection portion is applied so as not to overlap a region in which the organic EL structure 2 is laminated, when at least the sealing plate 3 is disposed. Next, the sealing plate 3 is disposed on the substrate 2 via the sealing bond 5, and the sealing plate 3 is pressurized and bonded to the substrate 1 in an atmosphere of a



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-176571

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 5 B 33/04  
33/10

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04  
33/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-362856

(22) 出願日 平成9年(1997)12月12日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 安川 浩司

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 遠藤 広行

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 封止不良を改善することで、外気や水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の有機EL素子の製造方法は、有機EL構造体が積層された基板上に、封止用接着剤を介して封止板を配置し、710～250mmHgの圧力下で、前記封止板を前記基板に加圧接着する有機EL素子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機EL構造体が積層された基板上に、封止用接着剤を介して封止板を配置し、

710～250mmHgの圧力の雰囲気中で、前記封止板を前記基板に加圧接着する有機EL素子の製造方法。

【請求項2】 前記圧力が650～450mmHgである請求項1の有機EL素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子の製造方法に関し、さらに詳細には、基板上に積層された有機EL構造体を保護するために、封止板を基板上に固定する接着方法の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、その上にアルミキノリノール錯体(Alq3)などの蛍光物質を蛍光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m<sup>2</sup>ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】ところで、有機EL素子は、水分に非常に弱いという問題がある。水分の影響により、例えば、蛍光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0004】この問題を解決するための方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0005】しかし、このような封止層等を設けたとしても、やはり、駆動時間の経過に伴って、発光輝度が減少したり、ダークスポットが生じたり、これが拡大したりして素子が劣化し、ひいては、発光不良が悪化して使用不能になってしまう場合がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、封止不良を改善することで、外気や水分等の影響を極力排除し、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子の製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、有機EL素子を劣化させる要因について、種々の検討を行った。そして、素子の劣化の原因の1つとして、封止板を基板上に固定し、有機EL構造体を密封するための封止用接

着剤が剥離したり、これに気道ないし気孔が生じたりして、有機EL構造体の密閉が十分に行われていないことが判明した。つまり、有機EL構造体が、剥離した部分や、気道から侵入する水分その他の気体等と反応してしまっており、素子が劣化するのである。

【0008】このような封止用接着剤の封止不良は、封止板を接着する際に生じる封止空間内の内圧と密接な関係がある。つまり、封止板を基板上に接着する際に加圧接着するが、このとき、封止用接着剤で囲まれた内部空間のガスは、体積減少に伴い、圧力が増加する。そして、この内部圧力の影響で接着剤が剥離したり、内部ガスが接着剤層を通じて抜け出る際にガスの抜け道、つまり気道が生じ、これがそのまま塞がることなく残ってしまい、封止不良が生じる。

【0009】従って、上記目的は以下の構成により達成することができる。

【0010】(1) 有機EL構造体が積層された基板上に、封止用接着剤を介して封止板を配置し、710～250mmHgの圧力の雰囲気中で、前記封止板を前記基板に加圧接着する有機EL素子の製造方法。

(2) 前記圧力が650～450mmHgである上記(1)の有機EL素子の製造方法。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子の製造方法は、有機EL構造体が積層された基板上に封止用接着剤を介して封止板を配置し、710～250mmHg、好ましくは650～450mmHgの圧力の雰囲気中で、前記封止板を前記基板に加圧接着する。

【0012】このように減圧下で封止板を基板に加圧接着することにより、高圧になる封止ガスは外部に排出されやすくなる。また、封止ガスが封止用接着剤を押し広げて形成した気道も、減圧下では容易に埋め戻されて消失し、気密性が確保される。

【0013】圧力がこれより低いと、封止初期に、接着剤層から形成されるシールラインにマイクロクラックが生じ、気密性が低下してしまう。

【0014】圧力がこれより高いと、封止している間に、シールラインが乱れ、気密性が低下してしまう。また、後述のスペーサーの大きさ(厚さ)にまで押し潰されず、封止用接着剤層の厚みにバラツキが生じやすく、気密性が低下してしまう。

【0015】減圧は、加圧接着前から行っても、加圧接着時から開始してもよいが、加圧接着前の方が好ましい。また、接着剤の硬化は、通常、常圧で行う。常圧に戻すと、接着剤層は数μm程度であるため、接着剤層を通して気体が入り込む力よりも封止板を押さえつける力の方が大きいので、接着剤層の厚みがより均一になり、気密性が向上する。

【0016】次に、図を参照しつつ、本発明の有機EL素子の製造方法について説明する。

【0017】図1～3は、本発明の有機EL素子の製造方法の一例を示す概略断面図である。各図において、本発明で製造される有機EL素子は、基板1上に形成されている有機EL構造体2と、この有機EL構造体2の上に所定の空隙を有するように配置される封止板3とを有する。この封止板3の接続部は、封止板3を基板1から所定の距離に維持するスペーサー4と、封止板3を固定し、有機EL構造体2を密閉するための封止用接着剤5とが配置されている。そして、封止板3を基板1に加圧接着する際には、上定盤6を用いて加圧する。

【0018】まず、図1に示されるように、有機EL構造体2を基板1上に積層する。そして、大気中、または、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等の封止ガス雰囲気中で、封止用接着剤5を封止板3に塗布する。この例では、封止板3の接続部に、粒状のスペーサー4が混入されている封止用接着剤5を塗布する。通常、封止板の接着剤が塗布される領域、つまり接続部が、少なくとも封止板が配置されたときに、有機EL構造体が積層されている領域と重ならないように塗布する。従って、一般には、封止板または基板の外周部に塗布される。封止用接着剤が塗布される温度としては、室温前後が好ましい。また、このときの圧力は、常圧でも、710～250mmHgでもよいが、650～450mmHgが好ましい。

【0019】次いで、大気中で接着剤を塗布した場合は、好ましくは真空排気を行い、水を除去した後、封止ガスで置換する。真空排気は室温で行ってもよいが、40～80℃に加熱して行うのが好ましい。

【0020】これ以後の封止作業は、グローブボックス等を用い、Ar、He、N<sub>2</sub>等の不活性ガス等の封止ガス雰囲気中において行う。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。このような封止ガスを用いることにより、有機EL構造体のホール注入電極、有機層、電子注入電極、または、これらの界面と水分等との化学反応等による劣化が抑制され、初期性能が長期間維持できる。

【0021】なお、有機EL構造体2は、グローブボックス中で、図示しない下定盤上に載置される。これに先立ち、予備室にて、系内をAr置換し、真空排気する作業を繰り返す。その後、グローブボックス内に搬入される。また、封止用接着剤5を塗布した封止板3も、好ましくは真空排気、Ar置換した後、グローブボックス内に搬入される。

【0022】次に、図2に示されるように、封止板3を基板1と有機EL構造体2に対して適切な配置位置となるように位置決めした状態で、上定盤6に固定し、上定盤6で封止板3を押さえつけていき、封止板3と基板1とを貼り合わせる。このときの系内の圧力は、710～250

0mmHgが好ましく、特に650～450mmHgが好ましい。また、このときの温度は、30～40℃が好ましい。加熱する場合、有機EL構造体への影響がより少なくなるように、封止板側から加熱することが好ましい。

【0023】次に、図3に示されるように、封止板3を上定盤6でさらに押さえつけて、基板1と封止板3とを加圧し、接着する。このとき、基板1と封止板3とにかける圧力は、特に規制されるものではないが、通常0.05～30kg/cm<sup>2</sup>、特に0.1～20kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。加圧接着することにより、接着剤は混入されているスペーサー4の大きさ(厚さ)にまで押し潰され、所定の高さに封止板が配置される。この場合、封止用接着剤5の粘度が低い方が、確実にスペーサーの高さにまで押しつぶすことができ、高さ、つまり接着層の厚みのバラツキも生じにくくなるので好ましい。そして、このときの系内の圧力は、710～250mmHgが好ましく、特に650～450mmHgが好ましい。接着する時、接着剤5で囲まれた領域の内部の封止ガスは圧縮されて高圧になるが、周囲が減圧されているので、接着剤を押し広げて気道を作り、外部へと排出される。そして、内圧が減少すると、気道が埋め戻され、有機EL構造体2を密封してしまう。加圧する間は、真空排気を続けて真空度を保つ方が好ましい。加圧する時間は、3～5分間が好ましい。また、このときの温度は、30～40℃が好ましい。

【0024】その後、通常は室温前後で、接着剤5がUV硬化型の封止用接着剤であれば、紫外線を所定量照射して接着剤5を硬化させ、有機EL素子を得る。接着剤の硬化は、減圧したままで行っても、常圧に戻して行ってもよいが、常圧で行う方が好ましい。

【0025】得られた有機EL素子の概略構成を外観平面図として図4に示す。

【0026】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、より好ましくはガラスが好ましい。このようなガラス材として、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものが好ましい。また、その製板方法としては、ロールアウト法、ダウンロード法、フュージョン法、フロート法等が好ましい。ガラス材の表面処理法としては、研磨加工処理、SiO<sub>2</sub>バリアーコート処理等が好ましい。これらの中でも、フロート法で製板されたソーダ石灰ガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。

【0027】封止板の高さを調整する手段としては、特に制限されるものではないが、スペーサーを用いることが好ましい。スペーサーを用いることにより、安価で、容易に所望の高さを得ることができる。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビー

ズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が $1\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ が好ましい。このような直径のものは、粒長 $100\mu\text{m}$ 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常 $1\mu\text{m}$ 程度である。

【0028】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に $2\sim 8\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0029】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは $0.01\sim 30\text{wt}\%$ 、より好ましくは $0.1\sim 5\text{wt}\%$ である。

【0030】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、好ましくはカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。有機EL積層構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が $140^\circ\text{C}$ 以下、特に $80\sim 100^\circ\text{C}$ 程度である。そのため、通常の熱硬化型の接着剤を用いると、その硬化温度が $140\sim 180^\circ\text{C}$ 程度であるので、接着剤の硬化の際に有機EL構造体が軟化してしまい、特性の劣化が生じてしまう。一方、紫外線硬化型接着剤の場合は、このような有機EL構造体の軟化は生じない。しかし、現在一般に用いられている紫外線硬化型接着剤は、アクリル系であるため、硬化の際に成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機EL構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、その特性を劣化させてしまう。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0031】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合がある。この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性してある場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決していないので、本発明の有機EL素子に用いる接着剤としては好ましくない。

【0032】カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の光照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸塩型硬化剤を含み、光照射により発生したルイス酸が触媒と

なって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0033】上記接着剤の主成分であるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアゾニウムのルイス酸塩、ジアリルヨードニウムのルイス酸塩、トリアリルスルホニウムのルイス酸塩、トリアリルセレンニウムのルイス酸塩等が挙げられる。

【0034】接着剤の塗布量は、使用するスペーサーの大きさなどにより異なるが、通常 $1\sim 100\text{mg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $1\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 程度が好ましい。

【0035】また、接着剤層の厚みとしては、通常封止板の配置位置の高さ、すなわち積層されている有機EL構造体の厚みと、この有機EL構造体上に所定の空隙を確保できる厚みを加えたものとなり、特に制限されるものではないが、通常 $500\sim 1\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\sim 2\mu\text{m}$ 程度である。

【0036】上定盤としては、対面が平行であり、封止板を水平に保ち、均等に圧力を加えられるものであれば、特に制限されるものではない。また、図示例の上定盤6には、真空チャック用に、排気穴61が設けられている。

【0037】次に、本発明の有機EL素子を構成する有機EL構造体について説明する。本発明の有機EL構造体は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護電極を設けてもよい。なお、ホール輸送層はなくてもよい。電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成される。

【0038】ホール注入電極としては、通常、基板側から発光した光を取り出す構造であるため、透明な電極が好ましく、ITO（錫ドーパ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドーパ酸化インジウム）、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等が挙げられるが、ITO、IZOが好ましい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{SnO}_2$ の混合比は、 $1\sim 20\text{wt}\%$ が好ましく、さらには $5\sim 12\text{wt}\%$ が好ましい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{ZnO}$ の混合比は、 $1\sim 20\text{wt}\%$ が好ましく、さらには $5\sim 12\text{wt}\%$ が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして $1\text{wt}\%$ 以下含まれていてもよい。

【0039】ホール注入電極は、蒸着法等によっても形成できるが、スパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくは $\text{In}_2\text{O}_3$ に $\text{SnO}_2$ や $\text{ZnO}$ をドーパしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものよりも発

光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としてはDCスパッタが好ましく、その投入電力としては、 $0.1 \sim 4 \text{ W/cm}^2$  の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ 、特に $0.2 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ の範囲が好ましい。また、成膜レートは $2 \sim 100 \text{ nm/min}$ 、特に $5 \sim 50 \text{ nm/min}$ の範囲が好ましい。

【0040】スパッタガスとしては、特に制限するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常 $0.1 \sim 20 \text{ Pa}$ 程度でよい。

【0041】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、通常 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 、特に $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0042】成膜される電子注入電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましい。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb等の金属元素単体、あるいは、 $\text{BaO}$ 、 $\text{BaS}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{HfC}$ 、 $\text{LaB}_6$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MoC}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{ThC}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{ThS}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{UC}$ 、 $\text{UN}$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrC}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の化合物を用いると良い。また、安定性を向上させるためには、金属元素を含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば $\text{Al} \cdot \text{Ca}$  ( $\text{Ca}: 5 \sim 20 \text{ at}\%$ )、 $\text{Al} \cdot \text{In}$  ( $\text{In}: 1 \sim 10 \text{ at}\%$ )、 $\text{Al} \cdot \text{Li}$  ( $\text{Li}: 0.1 \sim 20 \text{ at}\%$ 未満)、 $\text{Al} \cdot \text{R}$  ( $\text{R}$ はY、Scを含む希土類元素を表す)等のアルミニウム系合金や $\text{In} \cdot \text{Mg}$  ( $\text{Mg}: 50 \sim 80 \text{ at}\%$ )等が好ましい。これらの中でも、特にAl単体や $\text{Al} \cdot \text{Li}$  ( $\text{Li}: 0.4 \sim 6.5$  (ただし6.5を含まず)  $\text{at}\%$ ) または ( $\text{Li}: 6.5 \sim 14 \text{ at}\%$ )、 $\text{Al} \cdot \text{R}$  ( $\text{R}: 0.1 \sim 25$ 、特に $0.5 \sim 20 \text{ at}\%$ )等のアルミニウム系合金が、圧縮応力が発生しにくく、好ましい。したがって、スパッタターゲットとしては、通常、このような電子注入電極構成金属、合金を用いる。これらの仕事関数は $4.5 \text{ eV}$ 以下であり、特に仕事関数が $4.0 \text{ eV}$ 以下の金属、合金が好ましい。

【0043】電子注入電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレススパッタにより真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子が形成

できる。ターゲットとしては、前記組成範囲の合金や、金属単独でも良く、これらに加えて添加成分のターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法と比較して、材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0044】スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜と比較して、膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。

【0045】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、 $0.1 \sim 5 \text{ Pa}$ の範囲が好ましく、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAl-Li合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が $20 \sim 65 \text{ Pa} \cdot \text{cm}$ を満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0046】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 等の反応性ガスが使用可能である。

【0047】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ 、特に $0.5 \sim 7 \text{ W/cm}^2$ の範囲が好ましい。また、成膜レートは $5 \sim 100 \text{ nm/min}$ 、特に $10 \sim 50 \text{ nm/min}$ の範囲が好ましい。

【0048】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、 $1 \text{ nm}$ 以上、好ましくは $3 \text{ nm}$ 以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、膜厚は $3 \sim 500 \text{ nm}$ 程度とすればよい。

【0049】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側に保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属(ただしTiを除く)、Tiまたは窒化チタン(TiN)のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、 $\text{Al}: 90 \sim 100 \text{ at}\%$ 、 $\text{Ti}: 90 \sim 100 \text{ at}\%$ 、 $\text{TiN}: 90 \sim 1$

00 mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc, Nb, Zr, Hf, Nd, Ta, Cu, Si, Cr, Mo, Mn, Ni, Pd, PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、さらに好ましくは5at%以下、特に好ましくは2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量が少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0050】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとするべく、好ましくは50nm以上、さらに好ましくは100nm以上、特に好ましくは100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0051】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0052】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO<sub>x</sub>等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0053】そして、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために、素子上に封止板を配置する。封止板は、湿気等の侵入を防ぐために、前記の封止用接着材を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0054】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0055】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好まし

い。

【0056】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0057】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されないが、形成方法によっても異なるが、通常5~500nm程度、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0058】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10~10倍程度とすればよい。ホールまたは電子の各々の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0059】本発明の有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0060】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01~10wt%、さらには0.1~5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0061】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-7073

3号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に開示されているものを挙げることができる。

【0062】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5, 7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]等がある。

【0063】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、

ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0064】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0065】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0066】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0067】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらに、この混合層中にドーバントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。



【0068】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0069】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0070】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0071】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0072】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0073】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0074】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0075】また、ホール注入輸送層には、例えば、特

開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジシン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0076】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設ける場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の順に積層することが好ましい。また、陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0077】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0078】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設け

るときも同様である。

【0079】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0080】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0081】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0082】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0083】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0084】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0085】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0086】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0087】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0088】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 $10^{-4}\text{Pa}$ 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げる

ため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0089】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0090】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、 $2\sim 20\text{V}$ 程度とされる。

【0091】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0092】＜実施例1＞コーニング社製7059ガラス基板上に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚 $85\text{nm}$ で $64\text{ドット}\times 7\text{ライン}$ の画素（一画素当たり $280\mu\text{m}\times 280\mu\text{m}$ ）を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面を $\text{UV}/\text{O}_3$ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。そして、 $4, 4', 4''$ -トリス（ $\text{N}-(3\text{-メチルフェニル})-\text{N}-\text{フェニルアミノ}$ ）トリフェニルアミン（ $m\text{-MTDATA}$ ）を蒸着速度 $0.2\text{nm/sec.}$ で $40\text{nm}$ の厚さに蒸着し、ホール注入層とした。次に、減圧状態を保ったまま、 $\text{N}, \text{N}'$ -ジフェニル- $\text{N}, \text{N}'$ - $m$ -トリル- $4, 4'$ -ジアミノ- $1, 1'$ -ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度 $0.2\text{nm/sec.}$ で $35\text{nm}$ の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。次に、減圧を保ったまま、トリス（ $8\text{-キノリノラト}$ ）アルミニウム（以下、 $\text{Alq}_3$ ）を蒸着速度 $0.2\text{nm/sec.}$ で $50\text{nm}$ の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。次に、減圧を保ったまま、 $\text{MgAg}$ を共蒸着（2元蒸着）で蒸着速度比 $\text{Mg}:\text{Ag}=1:10$ にて $200\text{nm}$ の厚さに成膜し、電子注入電極とした。さらに、減圧を保ったまま、このEL素子基板をスパッタ装置に移し、 $\text{Al}$ ターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力 $0.3\text{Pa}$ にて $\text{Al}$ 保護電極を $200\text{nm}$ の厚さに成膜した。この時、スパッタガスには $\text{Ar}$ を用い、投入電力は $500\text{W}$ 、ターゲットの大きさは $4\text{インチ}$ 径、基板とターゲットの距離は $90\text{mm}$ とした。

【0093】次に、有機EL構造体が積層された基板上に、図1～3と同様にして、封止板を接着した。封止板としてはコーニング社製7059ガラスを、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤としてはスリーボンド製の30Y184Gを用いた。まず、大気中で、封止板に、封止用接着剤 $100\text{mg}$ を未硬化の状態で塗布した。次に、接着剤を塗布した封止板をグローブボックスの予備室に移

し、水分を除去するために、60℃、 $10^{-2}$ Torrで真空排気を1時間行った後、グローブボックス内に移し、上定盤に固定した。また、有機EL構造体が積層された基板は、予備室にて、Ar置換を行った後、グローブボックス内の下定盤上に固定した。グローブボックス内は封止ガスのAr置換し、それから、再び同条件で真空排気、Ar置換を行った。

【0094】次いで、710mmHgに減圧し、上定盤で封止板を押さえいき、封止板と基板とを貼り合わせた。そして、真空排気を続けて系内の圧力を710mmHgに減圧したまま、40℃で、封止板上定盤でさらに押さえつけて、5分間、3kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧接着した。このようにして、ガラス基板と封止板との間に、スペーサーの大きさに相当する接着剤の薄層を形成し、有機EL構造体を密封した。このとき、接着剤中には7μmのスペーサーを1wt%分散させ、接着剤の膜厚が7

μmとなるようにした。

【0095】次いで、グローブボックスにArを入れて、常圧に戻した。そして、ガラス基板越しに、接着剤面に対して、メタルハライドランプを用い、積算光量が6000mJとなるようにUV光を照射し、接着剤を硬化させた。

【0096】(素子の劣化の評価)得られた有機EL素子について、大気雰囲気中で直流電圧を印加し、10mA/cm<sup>2</sup>の定電流密度で駆動し、初期状態ではダークスポットの発生が認められないことを確認した。次いで、温度65℃、湿度90%の加速条件下で300時間保存した後、同一条件で駆動し、ダークスポットの発生について評価した。結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

| 試料<br>No. | 圧着時の系内の圧力<br>(mmHg) | ダークスポット |      |
|-----------|---------------------|---------|------|
|           |                     | 径(μm)   | 数(個) |
| 本発明1      | 710                 | 100     | 2    |
| 本発明2      | 650                 | 75      | 1    |
| 本発明3      | 550                 | 75      | 1    |
| 本発明4      | 450                 | 75      | 1    |
| 本発明5      | 250                 | 100     | 2    |
| 比較例1      | 760                 | 150     | 5    |
| 比較例2      | 150                 | 250     | 5    |
| 比較例3      | 100                 | 450     | 10   |

【0098】<実施例2>実施例1において、系内の圧力が650mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0099】<実施例3>実施例1において、系内の圧力が550mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0100】<実施例4>実施例1において、系内の圧力が450mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0101】<実施例5>実施例1において、系内の圧力が250mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0102】<比較例1>実施例1において、系内の圧力が760mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られ

た有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0103】<比較例2>実施例1において、系内の圧力が150mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0104】<比較例3>実施例1において、系内の圧力が100mmHgで封止板を基板に加圧接着した他は、実施例1と同様にして有機EL素子を得た。得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0105】表1から明らかなように、本発明の製造方法により得られた有機EL素子は、ダークスポットの径、個数とも比較例のものよりも減少しており、素子が長寿命であることがわかる。

【0106】

【発明の効果】以上のように、本発明により、封止不良が改善されて、外気や水分等の影響を極力排除でき、経時劣化が少なく、初期性能を長期間維持できる長寿命の有機EL素子の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法における、有機EL素子の封

止板接着時の具体的な構成例を示した概略断面図で、封止板を基板上に配置した状態を示した図である。

【図2】本発明の製造方法における、有機EL素子の封止板接着時の具体的な構成例を示した概略断面図で、封止板を基板上に重ね合わせた状態を示した図である。

【図3】本発明の製造方法における、有機EL素子の封止板接着時の具体的な構成例を示した概略断面図で、封止板を基板上に加圧密着した状態を示した図である。

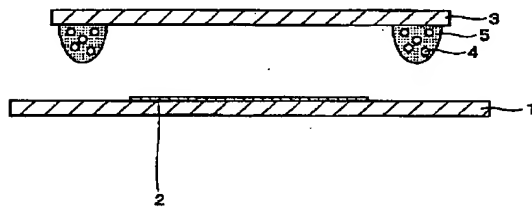
【図4】本発明で製造される有機EL素子の具体的な構成例を示した概略平面図である。

成例を示した概略平面図である。

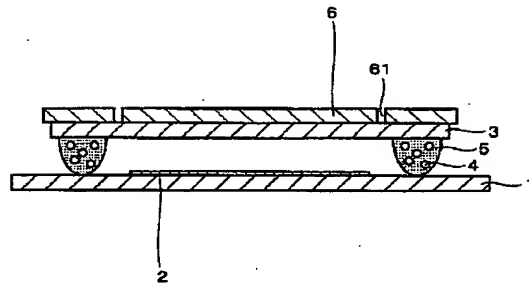
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機EL構造体
- 3 封止板
- 4 スペース
- 5 封止用接着剤
- 6 上定盤
- 61 排気穴

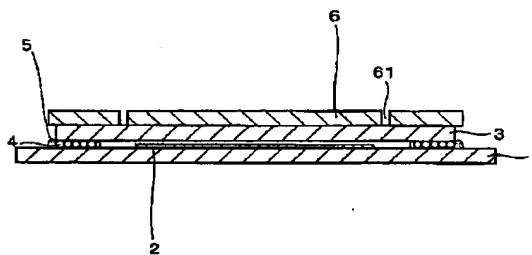
【図1】



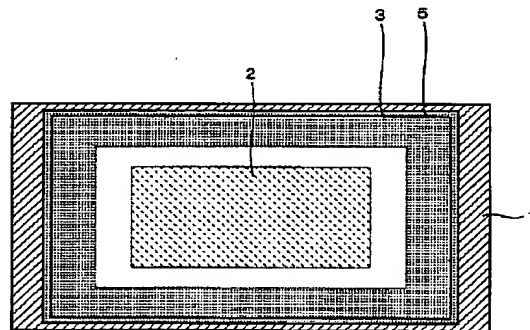
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 海老沢 晃  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内